

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281747

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl.

C08G 59/20
C08G 59/50
C08L 63/00
C08L 71/10

(21)Application number : 11-088311

(71)Applicant : NIPPON MITSUBISHI OIL CORP

(22)Date of filing : 30.03.1999

(72)Inventor : OSHIMA AKIO

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition which does not show excessive tack when used in the production of prepregs and gives prepregs excellent in storage stability and fabricability and capable of giving a molding excellent in heat resistance by incorporating a specified amount of diaminodiphenyl sulfone in an epoxy resin mixture. SOLUTION: This composition is prepared by incorporating 20-45 pts.wt. diaminodiphenyl sulfone in 100 pts.wt. epoxy resin mixture comprising 20-50 pts.wt. bisphenol A and/or bisphenol F epoxy resins, 10-30 pts.wt. tetrafunctional glycidylamine epoxy resin, and 3-15 pts.wt. phenoxy resin. The epoxy resin mixture may additionally contain a phenol novolac epoxy resin, usually, in an amount of at most 35 pts.wt. per 100 pts.wt. epoxy resin mixture.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281747

(P2000-281747A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 8 G 59/20

C 0 8 G 59/20

4 J 0 0 2

59/50

59/50

4 J 0 3 6

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

A

71/10

71/10

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-88311

(22) 出願日

平成11年3月30日 (1999. 3. 30)

(71) 出願人 000004444

日石三菱株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 大島 昭夫

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石

油株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 100093540

弁理士 岡澤 英世 (外1名)

Fターム(参考) 4J002 CD051 CD065 CD132 CD133

CH084 EV216 FD146 GT00

4J036 AA04 AD01 AD08 AF01 AF06

AH07 AJ01 AJ14 AJ16 AJ18

AK19 DA01 DC02 DC03 DC10

DC11 FB12 JA11

(54) 【発明の名称】 複合材料用エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ブリブリの製造が容易で、耐熱耐湿性に優れた複合材料の製造が可能な複合材料用エポキシ樹脂組成物の提供。

【解決手段】 ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂と、4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂と、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂と、フェノキシ樹脂と、好ましくはフェノールノボラック型エポキシ樹脂を含有するエポキシ系混合物に、硬化剤としてジアミノジフェニルスルホンを配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 20～50重量部の(A)ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂と、10～30重量部の(B)4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂と、15～40重量部の(C)オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂と、3～15重量部の(D)フェノキシ樹脂を含有するエポキシ系混合物100重量部に対して、ジアミノジフェニルスルホンを20～45重量部配合した複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 前記のエポキシ系混合物が、35重量部以下の(E)フェノールノボラック型エポキシ樹脂をさらに含有する請求項1記載の複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複合材料用エポキシ樹脂組成物に関し、印刷インキ用ロール、自転車パイプ、圧力容器等の用途に適した複合材料用エポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素繊維、ガラス繊維等を補強材とする複合材料は、ゴルフシャフト、釣竿、テニスラケット等のスポーツ・レジャー用品、航空機関係、印刷インキ用ロール、圧力容器等の工業材料として利用されているほか、医療関係の分野や建築土木関係の分野でも、資材の一つとして広く使用されている。近年においては、かかる複合材料を工業材料部品の製造に使用する例が多い。強化繊維プラスチック(FRP)、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)などの複合材料は、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維等の強化繊維に、マトリックス樹脂を含浸させてブリブレグとなし、これらを積層して適当な温度で硬化させて得るのが通例である。そして、CFRPのマトリックス樹脂としては、炭素繊維に対する接着性に優れるエポキシ樹脂が採用されている。しかしながら、この種のエポキシ樹脂として従来汎用されているビスフェノールA型エポキシ樹脂は耐熱性に劣り、コンボジット物性、特に積層剪断強度(ILSS)が低い欠点がある。一方、多官能エポキシ樹脂は、耐熱性に優れているものの反応性が高いため、他の成分との配合時に安全性を心配する必要があり、得られた樹脂組成物の品質を一定に保持することが難しいという問題がある。これに加えて、樹脂組成物の主成分が多官能エポキシ樹脂である場合は、これを強化繊維に含浸して得られるブリブレグなどのタックが強いため取り扱い難く、作業性が損なわれるてしまう問題がある。そして、このブリブレグを成形すべく加熱した場合には、樹脂組成物の加熱時の粘度が著しく低いため、金型内でのブリブレグの動揺ないしは樹脂の漏洩が起こりやすく、これに原因して精度の高い成形体を得るのが難しい不都合がある。

合がある。成形時の粘度をコントロールするため、エポキシ樹脂の硬化剤として、ジアミノジフェニルスルホンとジシアンジアミドを併用し、さらに硬化促進剤をも樹脂組成物に添加することが、特開昭59-207920号公報に提案されているが、この方法は、ブリブレグの耐湿性を損なう欠点がある。さらに、従来のエポキシ樹脂組成物を用いて得たブリブレグは、成形時に硬化歪みが起こるため、成形体に層間剥離やクラックが発生してしまう欠点がある。硬化歪みが起こる一因は、樹脂組成物中に占める低分子量エポキシ樹脂の量が過多であるためと考えられているが、低分子量エポキシ樹脂の代わりに、常温で固体のビスフェノール型エポキシ樹脂を使用した場合は、硬化物のガラス転移点が低下する問題がある。エポキシ樹脂組成物は印刷ロールの分野でも、近年、その利用が図られており、ゴム被覆を施したCFRP製ロールがその例である。この種の印刷ロールは、CFRP管に未加硫ゴムを巻き付け、これを150℃のスチーム加熱下に加硫する方法で得ているが、250°Fで硬化する従来のエポキシ樹脂を利用したCFRP管は、加硫に際してのスチーム加熱で変形、膨張、剥離などを起こす問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記した様々な問題点を解決するために、ブリブレグの製造に際しては過度のタック性が発現することがなく、しかも得られたブリブレグは貯蔵安定性並びに成形性に優れ、さらにそのブリブレグからは耐熱耐湿性に優れた成形体を得ることできる複合材料用エポキシ樹脂組成物を提供する。

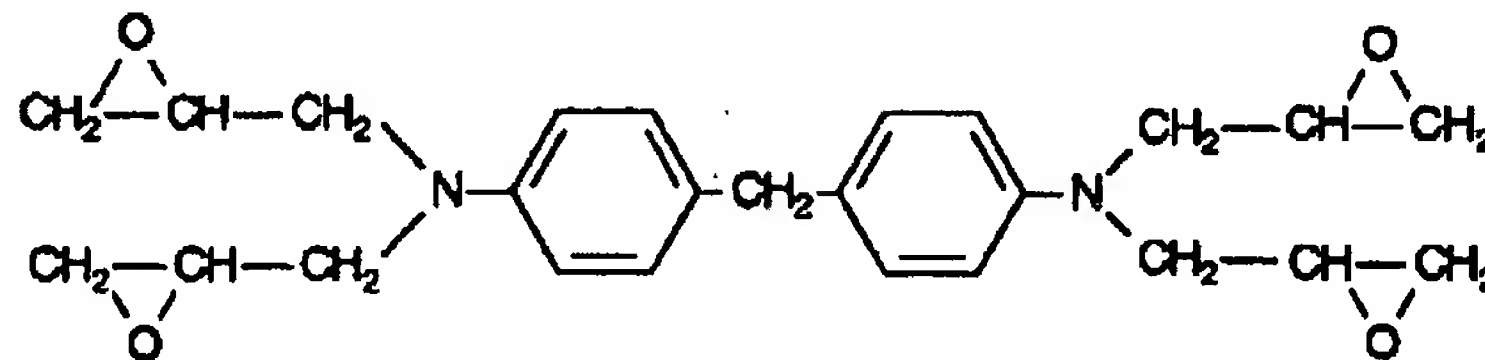
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明に係る複合材料用エポキシ樹脂組成物は、20～50重量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂と、10～30重量部の4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂と、15～40重量部のオキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂と、3～15重量部のフェノキシ樹脂を含有するエポキシ系混合物100重量部に対して、ジアミノジフェニルスルホンを20～45重量部配合してなる。上記のエポキシ樹脂系混合物は、35重量部以下のフェノールノボラック型エポキシ樹脂をさらに含有することができる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物において、硬化剤であるジアミノジフェニルスルホンの配合量は、エポキシ系混合物100重量部を基準に決定されるが、そのエポキシ系混合物は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂(A成分)と、4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂(B成分)と、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂(C成分)と、フェノキシ樹脂(D成分)を必須に含有し、そのそれぞれの含有量は(A成分が2

0～50重量部、好ましくは35～48重量部、(B)成分が10～30重量部、好ましくは15～25重量部、(C)成分が15～40重量部、好ましくは(D)成分が3～15重量部の範囲にある。上記のエポキシ系混合物100重量部当りに含まれる(A)成分の量が、20重量部を下回った場合は、混合物の粘度が高くなって炭素繊維等の繊維束への含浸が困難になるので、その場合には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂を、なかでも分子量の小さいフェノールノボラック型エポキシ樹脂を前記混合物に配合することが好ましい。(A)成分の量が55重量部を上回った場合は、混合物の粘度調整が困難になって適正なブリブレグの製造が難しくなる。さらに、その硬化物のガラス転移温度が低くなり、耐熱性が低下する。(B)成分の量が、上記エポキシ系混合物100重量部当り10重量部を下回った場合は、当該混合物が硬化した際のガラス転移温度を高温域に保持できず、30重量部を上回った場合は、ブリブレグの貯蔵安定性及び耐湿性が悪化する。(C)成分の量が、上記エポキシ系混合物100重量部当り15重量部を下回った場合は、ブリブレグを成形体に加工する際に剥離が起こりやすく、45重量部を越えた場合は、混合物の粘度が増大するために炭素繊維への含浸に支障を来し、加えて硬化物のガラス転移温度も低下する。(D)成分の量が、上記エポキシ系混合物100重量部当り3重量部未満である場合は、混合物の粘度調整が難しくなるばかりでなく、混合物が硬化する際の粘度が低下する。このため、ブリブレグは樹脂漏れを起し易く、加えてタック及びドレープが弱く*



上記の4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂は、エポキシ当量が110～135の範囲にあり、50℃における粘度が4.0～18ポイズの範囲にあるものが好ましい。市販品の例としては、エポトートYH434（東都化成社製）、エポトートYH434L（東都化成社製）、スミエポキシELM434、スミエポキシELM434HV（以上住友化学工業社製）、エビコート604（油化シェルエポキシ社製）、アラルダイトMY72

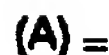
*なりやすく、成形作業が困難になる。15重量部を越えた場合は、混合物の粘度が高くなりすぎて炭素繊維等への含浸が困難になり、満足なブリブレグを製造できなくなる虞がある。

【0006】本発明の(A)成分であるビスフェノールA型エポキシ樹脂は、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮合反応生成物であり、ビスフェノールF型エポキシ樹脂は、ビスフェノールFとエピクロロヒドリンとの縮合反応生成物である。本発明で使用するビスフェノールA型エポキシ樹脂は、エポキシ当量が170～190の範囲にあり、25℃における粘度が9.0～15ポイズの範囲にあることが好ましい。この種のビスフェノールA型エポキシ樹脂には、エビコート828（油化シェルエポキシ社製）、エポトートYD128（東都化成社製）、エビクロン840（大日本インキ化学工業社製）等の市販品が包含される。また、本発明で使用するビスフェノールF型エポキシ樹脂は、エポキシ当量が155～190の範囲にあり、25℃における粘度が4.0～4.5ポイズの範囲にあることが好ましい。この種のビスフェノールF型エポキシ樹脂には、エビコート807（油化シェルエポキシ社製）、エポトートYDF170（東都化成社製）、エビクロン830（大日本インキ化学工業社製）等の市販品が包含される。本発明の(B)成分である4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂は、ジアミノジフェニルメタンとエピクロロヒドリンとの縮合反応物であって、次の一般式で表される。

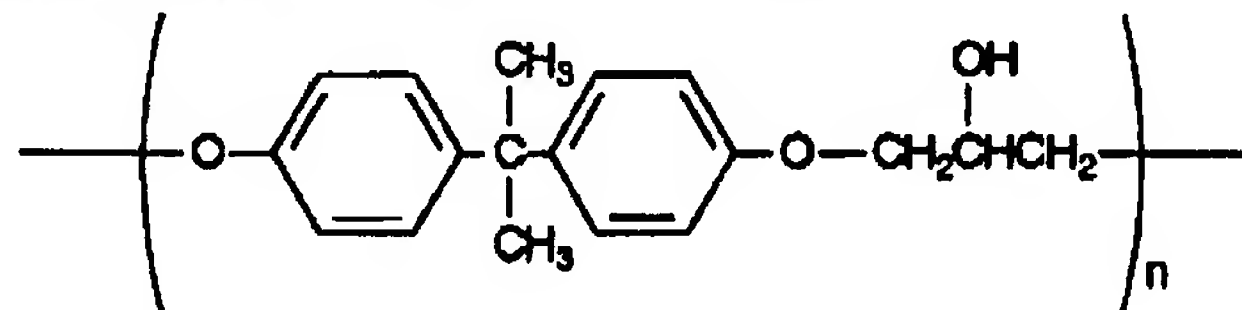
【化1】

0（チバ・ガイギー社製）等がある。本発明の(C)成分であるオキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートとの反応によって得ることができ、当該エポキシ樹脂は、次の一般式で表すことができる。

【化2】



【化3】



$$\left[\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CF}_3)_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 \right]_n$$

【0008】本発明の複合材料用樹脂組成物において、硬化剤として使用されるジアミノジフェニルスルホン

40 は、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン及び3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンの何れであってもよく、これらの混合物であっても差し支えない。ジアミノジフェニルスルホンは室温で粉末状である。本発明で使用するジアミノジフェニルスルホンは、粒径の上限が20 μm 以下、好ましくは17 μm 以下、より好ましくは12 μm 以下で、かつ粒径の下限が0.01 μm 以上、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは1 μm 以上である粉末粒子が、全粉末粒子の65重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上の占めるような粒径分布を備えていることが望ましい。

50

【0009】本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物には、その性能を損なわない範囲で上記した以外のエポキシ樹脂、韌性付与剤、フィラー、着色剤等を配合することができる。そうしたエポキシ樹脂を例示すれば、常温で半固体あるいは固体状のビスフェノールA型エポキシ樹脂のような(A)成分以外のビスフェノールA型エポキシ樹脂、 α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂、トリグリシジルメタン型エポキシ樹脂、3官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等が挙げられる。韌性付与剤としては、反応性エラストマー、ハイカーCTBN変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ニトリルゴム添加エポキシ樹脂、架橋アクリルゴム微粒子添加エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、熱可塑性エラストマー添加エポキシ樹脂等が挙げられる。また、フィラーとしては無機微粒子、例えば、マイカ、アルミナ、タルク、微粉状シリカ、ウォラストナイト、セピオライト、塩基性硫酸マグネシウム、亜鉛末、アルミニウム粉、有機微粒子、例えば、アクリル微粒子、エポキシ樹脂微粒子、ポリウレタン微粒子等を使用することができる。着色剤としては有機顔料ではアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、アンスラキノン系顔料等、無機顔料では二酸化チタン、黄鉛、コバルトバイオレット、ベンガラ等が挙げられる。また、本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物には、上記したジアミノジフェニルスルホン以外の硬化剤ないしは硬化促進剤を、必要に応じて配合することができる。その硬化剤としては、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルベンゼン等が例示でき、硬化促進剤としては、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、三塩化ホウ素モノエチルアミン錯体等が例示できる。

【0010】本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物は、任意の方法で調合することができる。しかし、(A)成分と(C)成分と(D)成分の混合物に、好ましくは(E)成分を加えて140なしシ200℃に加熱混合した後、積極冷却あるいは自然放熱によって120℃以下に冷却し、次いで(B)成分である4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂を添加し、混合物の温度が90℃以下に低下してから、硬化剤であるジアミノジフェニルスルホンを添加する方法が好ましく用いられる。そして、ジアミノジフェニルスルホンの添加に際しては、プリプレグへのボイドの同伴を防ぐために、攪拌しながら真空脱気することが好ましい。この方法によれば、ジアミノジフェニルスルホンを樹脂組成物中に均一に分散させることができ、貯蔵安定性に優れた誦し組成物を得ることができる。なお、エポキシ系混合物の温度が90℃より高い状態で、ジアミノジフェニルスルホンを添加、混合すると、その一部がエポキシ樹脂に溶解して反応してしまうため、樹脂組成物を強化繊維基材に含浸させて得たプリ*

実施例1

* プレグの貯蔵安定性が著しく損なわれる。

【0011】本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物は、これを強化繊維に含浸させることによってプリプレグを得ることができる。強化繊維には特別な制約はなく、複合材料の強化繊維として用いられる全ての繊維を用いることができる。例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、炭化珪素繊維及び表面処理した有機繊維が任意に使用可能である。2種類以上の強化繊維を使用することもできる。特に軽量で高剛性の成形物が得られることから、強化繊維としては炭素繊維が好まれる。プリプレグの形態は特に限定されず、一方向材、織物、組紐状織物、不織布等の任意の形態が、目的に応じて適宜選択することができる。

【0012】本発明の樹脂組成物を強化繊維に含浸させるに際しても、その含浸方法に特別の限定はない。しかし、樹脂組成物を通常60～90℃に加熱して強化繊維に含浸させる、いわゆるホットメルト法が好ましく採用される。このようにして製造されたプリプレグにおける樹脂組成物の含量は、強化繊維と樹脂組成物の総量に対して通常25～50重量%、好ましくは30～45重量%である。プリプレグは最終的には複合材料に成形される。例えば、プリプレグを積層して、オートクレーブ中または加圧プレス等により通常150～200℃で30分～3時間、加熱硬化させることにより複合材料とすることができる。得られた複合材料は、硬化剤として使用したジアミノジフェニルスルホンが分散系(固体)であるにも拘らず、品質が均一かつ安定で、しかもボイドの少ない特長を備えている。本発明の樹脂組成物を使用して得られる複合材料は、例えば、印刷インキ用ロール、自転車パイプ、圧力容器等に使用可能であり、中でもゴム被覆を施して印刷インキ用ロールに使用するCFRP製ドラムの製造に適している。ちなみに、本発明の樹脂組成物を使用したCFRP製ドラムは、150℃における耐熱性に優れているばかりでなく、スチームの影響を受けることも少ないため、寸法精度の優れている。

【0013】

【発明の効果】本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物は、従来のエポキシ樹脂組成物には期待できない調合時の安全性を備え、真空脱気により組成物中の気泡を充分に抜くことができる。また、該エポキシ樹脂組成物を含浸して強化繊維に得られるプリプレグは耐湿性及び貯蔵安定性がよく、パイプ等への成形性に優れ、プリプレグから得られた複合材料はボイドが少なく、しかも優れた耐水性を備え、層間剥離やクラックを発生することがない。

【0014】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定するものではない。

9

10

- | | | |
|-----|---|-------|
| (A) | ビスフェノールF型エポキシ樹脂
[エポトートYDF170(東都化成社製)] | 22重量部 |
| (B) | 4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂
[エポトートYH434L(東都化成社製)] | 18重量部 |
| (C) | オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂
[XAC4152(旭チバ社製)] | 34重量部 |
| (D) | フェノキシ樹脂
[フェノトートYP-70(東都化成社製)] | 4重量部 |
| (E) | フェノールノボラック型エポキシ樹脂
[YDPN638(東都化成社製)] | 22重量部 |

上記の(A)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分を160℃で2時間混合溶解した後、温度を120℃に下げ、(B)成分を添加混合した。この混合物の温度をさらに下げた後、硬化剤であるジアミノジフェニルスルホン〔セ*

*イカキュアS粉碎品(和歌山精化工業社製)]を25重量部添加し、真空脱気を20分続けて複合材料用エポキシ樹脂組成物を得た。

実施例2

- | | | |
|-----|--|-------|
| (A) | ビスフェノールA型エポキシ樹脂
[エビコートEP828(油化シェルエポキシ社製)] | 46重量部 |
| (B) | 4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂
[エポトートYH434L(東都化成社製)] | 23重量部 |
| (C) | オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂
[XAC4152(旭チバ社製)] | 20重量部 |
| (D) | フェノキシ樹脂
[フェノトートYP-70(東都化成社製)] | 11重量部 |

上記の(A)成分、(C)成分及び(D)成分を170℃で2時間混合溶解後、温度を120℃に下げ、(B)成分を添加混合した。次いで、混合物の温度をさらに下げた後、硬化剤であるジアミノジフェニルスルホン〔セイカキュア※

※S粉碎品(和歌山精化工業社製)]を25重量部添加し、真空脱気を20分続けて複合材料用エポキシ樹脂組成物を得た。

比較例1

- | | | |
|-----|---|-------|
| (B) | 4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂
[エポトートYH434L(東都化成社製)] | 50重量部 |
| (E) | フェノールノボラック型エポキシ樹脂
[エポトートYDPN638(東都化成社製)] | 50重量部 |

上記の(B)成分及び(E)成分を85℃で均一に混合した後、硬化剤としてジアミノジフェニルスルホン44重量部を添加し、さらに、硬化促進剤として三塩化ホウ素のジエチルアミン錯体1.5重量部を添加し、十分攪拌混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

ブリブレグ及びこれを用いた複合材の製造とその評価

上記の各実施例及び比較例で得られたエポキシ樹脂組成物を、それぞれ引張弾性率235GPa、引張強度3.53GPaの炭素繊維に含浸し、一方向ブリブレグを作製した(Vfは60vol%)。実施例1~2で得たエポキシ樹脂組成物を用いて得られた各一方向ブリブレグは、室温で一週間放置してもタックおよびドレープの変化がわずかなため、積層時の取り扱いが良かった。しかし、比較例1のエポキシ樹脂組成物を使用して得た一方向ブリブレグは、タックが強すぎ、積層時の取り扱いがきわめて悪く、室温に一週間放置した一方向ブリブレグは、硬化が進みパイプへの巻き付けが困難なほどドレー

40

プ性が低下した。また、上記の各ブリブレグを使用して複合材料を製造し、切断機を用いて各複合材料を長さ30cm、幅15cmに裁断してCFRP板を作製した。各成形物の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、実施例1及び実施例2のエポキシ樹脂組成物が使用されている成形物は、ボイドの発生が殆どなかったが、比較例1のエポキシ樹脂組成物が使用されている成形物には、多数のボイドが発生していることが認められた。さらにまた、上記の各複合材料を切断して長さ60mm、幅10mm、厚さ1.5mmの試験片を得た。各試験片を150℃のスチーム内に40時間放置したところ、実施例1~2のエポキシ樹脂組成物が使用されている複合材料の重量増加は、それぞれ5.6重量%及び5.5重量%であるのに対し、比較例1のエポキシ樹脂が使用されている複合材料のそれは7.5重量%であって、表面には膨れ、層間剥離及びクラックが認められた。